

10/23/03

10/ 511,297

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087191 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 63/82,
C08K 5/5313BECHTHOLD, Inna [DE/DE]; Gardeschuetzenweg
12, 12203 Berlin (DE). RIECKERT, Horst [DE/DE];
Eduard-Conz-Strasse 12, 75365 Calw (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01241

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2003 (11.04.2003)(74) Anwälte: LEONHARD, Reimund usw.; Leonhard Olge-
moeller Fricke, Postfach 10 09 62, 80083 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:
102 16 834.2 16. April 2002 (16.04.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FO-
ERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).
SCHILL & SEILACHER AG [DE/DE]; Schoenaicher
Strasse 205, 71032 Boeblingen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAFLER, Ger-
ald [DE/DE]; Am Brunnen 4, 14473 Potsdam (DE).Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MELT-STABLE HOMO- AND COPOLYESTERS OF CYCLIC ESTERS AND/OR
DIESTERS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN SCHMELZESTABILER HOMO- UND COPOLYESTER CYCLISCHER
ESTER UND/ODER DIESTER(57) Abstract: The invention relates to a method for producing melt-stable homo- and copolyesters of lactic acid and comparable
monomers by the ring-opening polymerization of cyclic esters or diesters in the presence of an initiator or stabiliser system. Con-
ventional organotin initiators or catalysts are used for the ring-opening polymerization process. The melting property is stabilized by
special organophosphoric additives with lower phosphor oxidation levels. The organophosphoric additives can be introduced both
directly during the production of said polyesters and can be added to the polymers in a subsequent compounding process.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schmelzestabilen Homo- und Copolyestern der
Milchsäure und vergleichbarer Monomere durch Ringöffnungspolymerisation cyclischer Ester bzw. Diester in Gegenwart eines
Initiator-/Stabilisatorsystems. Zur Ringöffnungspolymerisation werden die üblichen zinnorganischen Initiatoren bzw. Katalysato-
ren eingesetzt. Die Schmelzestabilisierung wird durch spezielle phosphororganische Additive mit niedrigeren Oxidationsstufen des
Phosphors erreicht. Die phosphororganischen Additive können sowohl bei der Herstellung dieser Polyester direkt eingesetzt als auch
in einem nachfolgenden Compoundingprozess den Polymeren zugesetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/087191 A1

Verfahren zum Herstellen schmelzestabiler Homo- und Copolyester cyclischer Ester und/oder Diester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schmelzestabilen Homo- und Copolyestern durch Ringöffnungspolymerisation der entsprechenden cyclischen Monomere, z.B. der cyclischen Diester der Milchsäure, in Gegenwart eines Initiator-/Stabilisatorsystems.

Homo- und Copolyester der L- bzw. D,L-Milchsäure sind als biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe mit thermoplasttypischen Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften in vielfältiger Weise als Verpackungskunststoff, in Hygieneprodukten, bei Einwegartikeln, aber auch als chirurgisches Implantatmaterial oder galenischer Hilfsstoff für parenterale Arzneistoff-abgabesysteme einsetzbar. Unabdingbare Voraussetzung für den Einsatz dieser Homo- bzw. Copolyester in allen genannten Applikationsfeldern sind konstante Produkteigenschaften auf molekularer Ebene, wie Molmasse und Molmassenverteilung bei den Homo- und Copolyestern, Erhalt der Chiralität bei der Poly-L-milchsäure oder Comonomerverhältnis und Comonomer-verteilung im Falle der Copolyester. Unter technischen Bedingungen ist diese Konstanz der Produkteigenschaften nur mit entsprechend sicher beherrschbaren Syntheseverfahren oder durch effiziente Additive zu erreichen.

Hochmolekulare Polyester der Milchsäure lassen sich infolge der Gleichgewichtskonstante des Ring-Ketten-Gleichgewichts nur durch Ringöffnungspolymerisation des cyclischen Diesters der Milchsäure (L,L- bzw. D,L-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, im folgenden L,L- bzw. D,L-Dilactid genannt) herstellen. Zur Initiierung bzw. Katalyse dieser Polymerisationsreaktion werden vorzugsweise metallorganische Verbindungen des Zinns eingesetzt (vgl. beispielweise J. Dahlmann, G. Rafler: Acta Polymerica **44** (1993) 103 und dort zit. Lit.). Technische Verfahrensvorschläge, durchgeführt als Massepolymerisation in schmelzflüssiger Phase bei Temperaturen von 185 – 220°C, betreffen dabei nahezu ausschließlich Zinn-II-octonoat, das die Ringöffnungs-polymerisation besonders effizient beschleunigen soll (US-PS 5 484 881). Neben dem Zinn-II-octonoat werden häufig weitere Verbindungen des zwei- und vierwertigen Zinns als Initiatoren bzw. Katalysatoren beschrieben (vgl. US-PS 5 484 881). Aber auch weitere Metallverbindungen, wie Alkoxide des Zinks, Bleis, Magnesiums, Titans oder Zirkoniums werden prinzipiell als potenziell einsetzbare katalytisch aktive Substanzen genannt, ohne dass jedoch technische Verfahren auf Basis dieser Initiatoren bzw. Katalysatoren beschrieben werden (S. Jacobson, Ph.

Degee, H.-G. Fritz, Ph. Dubois, R. Jerome: *Polymer Eng. Sci.* **39** (1999) 1311; W. M. Stevels, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *TRIP* **5** (1997) 300.

Die Initiatorauswahl bei der Ringöffnungspolymerisation wird darüber hinaus in hohem Maße von dem zu polymerisierenden Substrat bestimmt. Cyclische Monoester, wie Caprolacton, oder cyclische Carbonate, wie 1,3-Dioxan-2-on (Trimethylencarbonat), sind hinsichtlich des Initiators weit weniger sensitiv als beispielsweise Dilactid oder 1,4-Dioxan-2,5-dion (Diglycolid) (G. Rafler, G. Dahlmann: *Acta Polymerica* **43** (1992) 91; G. Rafler: *Acta Polymerica* **44** (1993) 168), und sie können deshalb problemlos in Gegenwart der in US-PS 5 484 881 oder an weiteren Stellen genannten Initiatoren polymerisiert werden (vgl. beispielsweise auch A. Löfgren, A.-C. Alberson, P. Dubois, R. Jerome: *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C 35** (1995) 379), wenn die wesentlichen weiteren Randbedingungen für diese Polymerbildungsreaktion, wie Reinheit der Monomeren, Ausschluss von Wasser und Minimierung thermischer Belastungen, bei der Durchführung des Prozesses beachtet werden.

Zinnhaltige Initiatoren, vorzugsweise das dem Stand der Technik gemäß zumeist eingesetzte Zinn-II-octonoat, verursachen hinsichtlich der Molmasse des Polymeren ein technisch schwer beherrschbares Reaktionsprofil mit extrem steilem Anstieg zu Reaktionsbeginn, einem in seiner absoluten Höhe undefinierten Molmassenmaximum und einem ausgeprägten Abbau des Polymeren nach Durchlaufen des Maximums (vgl. E. Dahlmann, G. Rafler: *Acta Polymerica* **44** (1993) 107). Dieses für einen technischen Prozess ungeeignete Profil der zeitlichen Entwicklung der Molmasse ist stark konzentrationsabhängig, wobei im Gegensatz zu ionisch und radikalisch initiierten Polymerisationsprozessen von Olefinen zumindest für die Mehrzahl der zinninitiierten Polymerisationen Umsatz und Molmasse bei der Ringöffnungspolymerisation synchron verlaufen, d. h. hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und hoher Umsatz führen auch zu hohen Molmassen. Ring-Ketten-Gleichgewicht und Heterokettencharakter der gebildeten Polymeren determinieren ihre molekularen und damit auch ihre Verformungs- und Applikationseigenschaften. Insbesondere der Gleichgewichtscharakter dieser speziellen Polymerisation und die damit zusammenhängende Tendenz zur Rückbildung des zyklischen Monomers durch Depolymerisation wird durch den Initiator ebenfalls initiiert bzw. aktiviert. Dieses Verhalten der Initiatoren erschwert nicht nur die Beherrschbarkeit des Syntheseprozesses, sondern es führt auch zu erheblich störenden Depolymerisationen mit entsprechender Reduzierung der Molmasse bei der thermoplastischen Verarbeitung der Polymere. Das bei der Rückreaktion gebildete Monomer führt darüber hinaus zu einer erheblich rascheren und unkontrollierbaren Hydrolyse des Polymeren in

Gegenwart von Feuchtigkeit und damit zu einer unerwünschten Beeinträchtigung der Nutzungsmöglichkeiten der Polymeren.

Verstärkt werden diese unerwünschten Nebeneffekte der technisch bekannten
5 Polymerisationsinitiatoren durch die mehrfach beschriebene "back-biting"-Reaktion, die zu linearen oder zyklischen Produkten niedrigerer Molmasse führt (vgl. beispielweise H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl: *Macromolecules* **21** (1988) 268). Neben den reaktionsmechanistisch bedingten, reversiblen Depolymerisations- bzw. Abbauprozessen dieser Polyester sind auch irreversible Kettenspaltungen durch
10 thermische Abbaureaktionen nicht auszuschließen. Diese Thermolyseprozesse führen zu unspezifischen Abbauprodukten, die am Polymeren verbleiben und in Abhängigkeit vom Grad dieser Thermolyse zu Verfärbungen des Polymeren bis hin zur Bildung von Gelpartikeln führen. Während die reversible Depolymerisation mit Rückbildung des Monomeren bzw. der Comonomeren eine Funktion von Initiatortyp,
15 Initiatorkonzentration und Prozesstemperatur ist, wird der thermische Abbau nahezu ausschließlich durch die Temperatur determiniert.

Die Zurückdrängung der zyklisierenden Depolymerisation bei Aufarbeitung und Verarbeitung erfolgt bei Polyestern, die in Gegenwart von Zinn-, Titan- oder
20 Zirkoniuminitiatoren hergestellt werden, effizient durch chemische Maskierung des Initiators mittels Komplexbildnern. Für Zinnverbindungen besonders geeignet sind Tropolon und seine Derivate (DE-PS 195 37 365; US-PS 5 760 119). Die technische Realisierung dieser Verfahrens bereitet jedoch Schwierigkeiten, da diese Komplexbildner nur begrenzt zur Verfügung stehen und sie lediglich die direkte
25 Depolymerisation hemmen. Thermisch initiierte, unspezifische Abbauprozesse werden durch Tropolone nicht verhindert bzw. verzögert.

Unspezifische thermooxidative und hydrolytische Abbaureaktionen, vorzugsweise bei der Verformung dieser aliphatischen Polyester, werden durch wasserbindende Additive
30 (Hydrolyse), wie Carbodiimide, aktivierte Säurederivate oder Isocyanate, inhibiert (vgl. beispielsweise US-PS 6 005 068). Zur Inhibierung des Abbaus werden außerdem als Antioxidantien in der US-PS 6 005 068 auch die seit langem bekannten Phosphite (z.B. Ultrinox RTM 626) bzw. sterisch gehinderte Phenole eingesetzt, wobei vorzugsweise kommerziell verfügbare IRGANOX-Typen genannt werden. Die
35 Ringöffnungspolymerisation soll in Gegenwart dieser Antioxidantien schneller verlaufen, und es sollen signifikant höhere Molmassen erreicht werden, wie anhand von Beispiel 13 gezeigt werden soll. Außerdem soll sich das Polymer während einer Extraktion von Monomerem im Vakuum gegenüber Abbaureaktionen stabilisieren lassen, wie in

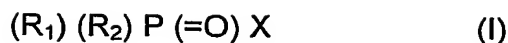
Beispiel 11 gezeigt. Allerdings lässt sich eine Monomerrückbildung beim Verarbeiten des Polymerisats auf diesem Wege nicht erreichen: Der Zusatz von Radikalfängern wie Irganox oder Ultrinox beim Wiederaufschmelzen bereits polymerisierter Proben, aus denen das Monomer extrahiert worden war, bewirkt eine erneute Bildung von Monomer (siehe Tabelle 13 im Vergleich zu Tabelle 12 der US PS 6 005 068).

In reaktionsmechanistisch sehr verschiedenartiger Weise, jedoch mit recht gutem Effekt wirken Initiator kombinationen auf Basis zinn- und titanorganischer Verbindungen, die unterschiedlich in Ringöffnungspolymerisation und zyklisierende Depolymerisation eingreifen. In Gegenwart derartiger Initiator kombinationen kann die Depolymerisation unter Massepolymerisationsbedingungen zurückgedrängt, der Extremalcharakter der Polymerisationsprofile weitestgehend überwunden und damit das Verfahren sicherer gestaltet werden (siehe DE 101 13 302.2).

Ausgehend von den initiatorbedingten Schwierigkeiten der technischen Beherrschbarkeit der Ringöffnungspolymerisation, der unbefriedigenden Konstanz der Produkteigenschaften von auf diesem Weg synthetisierten Polyestern sowie der unzureichenden Schmelzestabilität, ist es die Aufgabe dieser Erfindung, Additive und Verfahren vorzuschlagen, die es erlauben, schmelzestabile Homo- und Copolyester, die sich ausgehend von cyclischen Estern der L- und D,L-Milchsäure und anderer cyclischer Monomere, insbesondere weiterer cyclischer Ester, polymerisieren lassen, diskontinuierlich oder kontinuierlich in unterschiedlich konzipiertem Anlagenequipment herzustellen und ohne Monomerrückbildung zu verarbeiten. Vorzugsweise sollen dabei molekular besonders einheitliche Produkte entstehen, unabhängig von den Polymerisationsbedingungen.

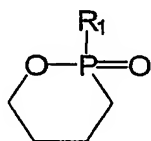
Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, dass die Ringöffnungspolymerisation in Gegenwart bekannter zinnorganischer Initiatoren, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Initiatoren und/oder Stabilisatoren auf Basis von Metallen der IV.

Nebengruppe, insbesondere auf Basis von Titan- oder Zirkonium, durchgeführt wird. Zur Vermeidung von Monomerrückbildung und Thermolyse werden ggf. bereits bei der Herstellung, und zwar vorzugsweise bei bzw. kurz vor Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades, vor allem aber bei einer nachfolgenden thermoplastischen Verformung, Reduktionsmittel zugesetzt, die die Reversibilität der Umsetzung weitgehend oder vollständig unterdrücken. Bei diesen Substanzen handelt es sich um phosphororganische Additive mit niedrigeren Oxidationsstufen des Phosphors, insbesondere Phosphoradditive auf Basis von Phosphinsäuren, ihren Salzen oder Estern oder Amiden der allgemeinen Formel (I)



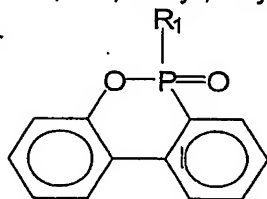
worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl sind und X $-OR_3$ oder $-NR_1R_2$ bedeutet, wobei R_3 gleich Wasserstoff, Alkyl, Aryl, M^I oder $\frac{1}{2} M^{II}$ mit M^I gleich Alkalimetallion und M^{II} gleich Erdalkalimetallion ist und die Reste R_1 und R_2 die zuvor angegebene Bedeutung haben.

Erfindungsgemäß können Reste R_2 und R_3 oder Reste R_1 und R_2 zusammen mit dem Phosphor und ggf. mit dem Stickstoff- oder dem Sauerstoffatom auch einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, beispielsweise

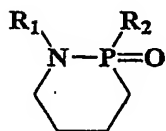


R_1 : H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl

oder



oder



Für das erfindungsgemäße Polymerisations- und Stabilisierungsverfahrens sind prinzipiell alle cyclischen Ausgangsverbindungen geeignet, die sich unter dem Einfluß von zinnhaltigen Polymerisationskatalysatoren oder -initiatoren zu Polyestern polymerisieren lassen. Dies können z.B. cyclische Ester sein, insbesondere Mono- oder Diester wie Dilactid oder Caprolacton. Diese können hinsichtlich ihrer chemischen Struktur, ihrer Anzahl und ihrer Mengenverhältnisse beliebig eingesetzt werden und ggf. weitere Komponenten enthalten.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise erlaubt nicht nur eine sichere Beherrschung der Ringöffnungspolymerisation durch die Einstellbarkeit eines stabilen Molmassenniveaus (vgl. Beispiel 3 und Fig. 3), sondern sie führt auch zu einem Polymeren hoher thermischer Stabilität unter Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen und definierter enger Polydispersität (ausgedrückt durch das Verhältnis der gewichts- und zahlenmittleren Molmassen M_w / M_n). Sowohl die unter technischen Bedingungen schwer reproduzierbaren, für Zinn-II-octonoat ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) typischen Reaktionsprofile mit ausgeprägtem Extremalcharakter bei der zeitlichen Änderung der Molmasse (vgl. Beispiel 2 und Fig. 2) als auch die Rückbildung von störendem Monomeren infolge thermischer Belastung bei Aufarbeitung und thermoplastischer Verformung werden bei Anwendung des erfindungsgemäßen Initiator/Stabilisator-Systems vermieden.

Die mittleren Molmassen der Polymeren in den aufgeführten Beispielen 2-11 wurden gelchromatographisch in Tetrahydrofuran an extrahierten und getrockneten Polymerproben ermittelt. Die gelchromatographische Trennung erfolgt an Styragel mit simultaner Bestimmung von Konzentration (Brechungsindex) und Molmasse (Streulichtfotometrie) der einzelnen Polymer-fraktionen. Damit ist eine sehr exakte direkte Molmassenbestimmung möglich, die den häufig noch angewandten Methoden mit Eichsubstanzen bekannter Molmasse zur Kalibrierung der Methodik bzw. Relativmethoden, wie der Lösungviskosimetrie, deutlich überlegen ist. Die gleichzeitige Bestimmung beider Mittelwerte der Molmasse erlaubt auch eine sehr exakte Ermittlung der molekularen Uneinheitlichkeit der Polymeren anhand des Quotienten beider Mittelwerte der Molmasse (M_w/M_n in Tabelle 2). Die molekulare Uneinheitlichkeit ist ein wesentlicher Produktparameter für einen Polymerwerkstoff, da er auf molekularer Ebene neben der Molmasse die applikationsrelevanten Polymereigenschaften entscheidend mit determiniert. Aus der Kombination dieser Polymereigenschaften und den morphologischen Eigenschaften des polymeren Festkörpers resultieren dann die Verformungs- und Werkstoffeigenschaften eines Kunststoffs. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise gegenüber dem bekannten Stand der Technik. Nicht nur die technologische Beherrschbarkeit der Ringöffnungspolymerisation wird signifikant verbessert, sondern es werden auch molekular einheitlichere Produkte unabhängig von der Prozessdauer erhalten.

Die Stabilisierung des Polyesters verhindert nicht nur die gleichgewichtsbedingte Depolymerisation (Vermeidung des Extremalcharakters in $M_{n,w} = f(t)$) und den Zwischenkettenaus-tausch ($M_w/M_n = f(t)$) unter Synthesebedingungen, sondern sie

minimiert auch die störende Monomerrückbildung bei der thermoplastischen Verarbeitung dieser aliphatischen Polyester (siehe Tabelle 3 in Beispiel 11).

Die erfindungsgemäße Stabilisierung der Molmasse durch phosphororganische Zusätze auf Basis von Phosphinaten kann sowohl bei diskontinuierlicher Herstellung, z.B. in Rührreaktoren oder Knetern, als auch bei kontinuierlichen Verfahren in vertikalen oder horizontalen Reaktoren angewandt werden. Besonders effizient sind Reaktivextrusionsverfahren in gleichsinnig drehenden Zweisechneckenextrudern, bei denen die Dosierung des Schmelzestabilisators sich besonders einfach gestaltet und auch die homogene Verteilung des Additivs in der hochviskosen Polyesterschmelze keine Schwierigkeiten bereitet. Bei diskontinuierlicher Herstellung wird der Zusatz vorzugsweise zu einem Zeitpunkt eingearbeitet, an dem die Reaktion den gewünschten Umsetzungsgrad erreicht hat. Bei der kontinuierlichen Herstellung wird der Zusatz vorzugsweise an einem Ort zudosiert, an dem sich das Polymer kurz von dem Verlassen des Reaktors befindet, z.B. kurz vor der Austragszone eines (Schnecken-)Extruders.

Unabhängig von Verfahrenskonzept oder Anlagentyp können die erfindungsgemäßen Additive sowohl direkt als reine Substanz, in Lösung oder in Form eines Masterbatches mit dem Polymeren oder auch dem Monomeren dosiert werden.

Erfindungsgemäß wird das Initiator/Stabilisator-System auch für die Synthese von statistischen und nichtstatistischen binären oder ternären Copolymeren durch Ringöffnungspolymerisation eingesetzt. Die statistischen Copolyester werden dabei durch gleichzeitige Zugabe (diskontinuierlich) bzw. Dosierung (kontinuierlich) der monomeren Ester bzw. Diester hergestellt. Nichtstatistische Copolyester erhält man bei stufenweisem Comonomerzusatz bzw. vorzugsweise durch reaktive Compoundierung der Homopolyester in Reaktoren hoher Durchmischungsintensität, wie Knetern oder Zweisechneckenextrudern.

Infolge des homogenkinetischen Charakters der Ringöffnungspolymerisation der zyklischen Ester und Diester wird die Auswahl der Initiatoren vor allem durch ihre Löslichkeit in der Monomer- bzw. Polymerschmelze sowie ihre Kompatibilität zu dem ausgewählten Schmelzestabilisator bestimmt. Geeignete Zinnverbindungen für das Initiator-/Stabilisator-System sind z.B. Zinn-II-carboxylate, Zinn-IV-alkoxide, Dialkoxyzinnoxide, Trialkoxyzinnhydroxide sowie Zinn-IV-aryle. Es können auch Initiatorkombinationen von Zinn- mit organolöslichen Titan- oder Zirkoniumverbindungen eingesetzt werden. Für diese Kombination geeignet sind z.B.

Alkoxide des Titans und Zirkoniums, wie Titan-IV-acetylacetonat, Zirkonium-octonoat oder Zirkonium-acetylacetonat.

Die Konzentration des erfindungsgemäßen Initiator-/Stabilisatorsystems ist in weiten Grenzen frei wählbar, wobei jedoch der Stabilisator zumindest äquimolar zum Initiator eingesetzt werden muss. Ansonsten richtet sich die Konzentration von Initiator und Stabilisator vor allem nach den technologischen Erfordernissen der Anlage sowie den einsatzspezifischen Materialanforderungen, vorzugsweise Material- und Verformungseigenschaften, die wesentlich durch die Molmasse und ihre Verteilung determiniert werden. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für den Polymerisationsinitiator liegt bei 10^{-5} – 10^{-3} mol/mol Monomereinheit; der Stabilisator wird im Verhältnis Stabilisator/Initiator von 2:1 bis 10:1, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,01-0,1 Masse-% eingesetzt.

Oberhalb der Schmelztemperatur des Polymeren ist die Polymerisationstemperatur ebenfalls in einem relativ breiten Bereich variierbar. Ohne störende Abbaureaktionen können für die Polymerisation des L,L-Dilactids Temperaturen von 180°C–225°C gewählt werden. Für die Polymerisation des D,L-Dilactids können infolge der niedrigeren Erweichungstemperatur auch niedrigere Polymerisationstemperaturen, beginnend bei 125 °C, angewandt werden. Auch für die Polymerisation anderer zyklischer Ester, wie Caprolacton, 1,3-Dioxan-2-on (Trimethylen-carbonat), 1,4-Dioxan-2,5-dion (Diglykolid) oder 1,4-Dioxan-2-on (Glykolester der Essigsäure) können in Gegenwart des erfindungsgemäßen Initiator-/Stabilisatorsystems die Reaktionstemperaturen oberhalb der Polymerschmelztemperatur in einem weiten Bereich frei gewählt werden. Empfehlenswerte Polymerisationstemperaturen sind für Caprolacton 130°C-200°C, 1,3-Dioxan-2-on 130°C-200°C, 1,4-Dioxan-2,5-dion 225°C–250°C sowie für 1,4-Dioxan-2-on 120°C-180°C.

Nachstehend soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele

5 Beispiel 1

Die Modelluntersuchungen zum Abbauverhalten der Polylactide wurden in wässriger Phase durchgeführt. Dazu wurden gepresste Probekörper der Abmessung 10*10*1 mm in phosphatgepufferter Lösung gelagert und nach unterschiedlichen Zeiten von diesen
10 Proben nach Trocknung gravimetrisch die Masse und gelchromatographisch die Molmasse bestimmt. Die Ermittlung des Monomergehalts erfolgte bei den Poly-D,L-lactiden durch Umfällen aus Dimethylformamid/Methanol und bei den Poly-L-lactiden durch Extraktion mit Methanol. In Fig. 1 ist der *in vitro* Abbau von Poly-D,L-lactid in Abhängigkeit vom Monomergehalt bei 37°C dargestellt.

15 Die Geschwindigkeit des hydrolytischen Abbaus von amorphen, durch Abschreckung aus der Schmelze erhaltenem Poly-L-lactid entspricht der des Racemats (Tabelle 1).

20 Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten des hydrolytischen Abbaus von amorphen Poly-L- und Poly-D,L-lactiden (*in vitro* Bedingungen)

Polylactid	$k \cdot 10^3 [d^{-1}]$
L	3,5
D,L	3,1

Beispiel 2

25 (Vergleichsbeispiele ohne Schmelzestabilisator mit verschiedenartigen Rührern)

72 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid (0,5 mol) werden in einem zylindrischen Glasreaktor mit einem Kreuzbalkenrührer bzw. einem Schneckenrührer unter Inertgas aufgeschmolzen. Der gerührten
30 Monomerschmelze wird bei Erreichen der Solltemperatur der Initiator $Sn(oct)_2$ in Form einer 0,1 %igen Lösung in Toluol zugesetzt. Zur Ermittlung des Polymerisationsverlaufs werden der polymerisierenden Schmelze Proben entnommen, von denen nach entsprechender Probenvorbereitung durch Extraktion oder Umfällen Masse (für den Monomerumsatz) und Molmasse bestimmt werden. Die Extraktion erfolgt mit Methanol
35 in einer Soxhlet-Apparatur; zur Umfällung wird die Probe in Dimethyl-formamid gelöst

und in Methanol das Polymere ausgefällt. Von den getrockneten Polymer-proben werden Umsatz (gravimetrisch) und Molmasse (gelchromatografisch) bestimmt. Fig. 2 zeigt die Polymerisation von L,L-Dilactid in Gegenwart von $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/mol $\text{Sn}(\text{oct})_2$. Man erhält die dargestellten Molmassen-Zeit-Verläufe für die Polymerisation des L,L-Dilactids in Abhängigkeit von der Durchmischung.

Beispiel 3

72 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid (0,5 mol) werden in einem zylindrischen Glasreaktor mit Schneckenrührer unter Inertgas aufgeschmolzen und analog Beispiel 2 polymerisiert und aufgearbeitet. Die Polymerisation wird in Gegenwart von $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/mol $\text{Sn}(\text{oct})_2$ als Initiator durchgeführt, und 0,01% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (UKANOL DOP) werden zugesetzt, sobald der gewünschte Polymerisationsgrad annähernd erreicht ist. Die Durchmischung erfolgt in einem Schraubenrührer bei 195°C. Es wird der in Fig. 3 dargestellte Polymerisationsverlauf beobachtet.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 wird L,L-Dilactid in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-5}$ mol/mol $\text{Sn}(\text{oct})_2$ bei 195 °C polymerisiert und mit 0,01 Masse-% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid versetzt. Der Verlauf bei reduzierter Initiatorkonzentration ist in Fig. 4 dargestellt. Stabilisiertes Poly-L-lactid weist eine hohe molekulare Einheitlichkeit auf, wie in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2 Polydispersität von schmelzestabilen Poly-L-lactiden in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit

Zeit [min]	M_n	M_w	M_w / M_n
10	43.200	55.600	1,3
20	42.000	56.500	1,3
30	39.900	53.800	1,4
60	32.100	51.400	1,6
90	32.200	50.700	1,6

Beispiel 5

72 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes D,L-Dilactid (0,5 mol) werden in einem zylindrischen Glasreaktor mit Schneckenrührer unter Inertgas aufgeschmolzen und analog Beispiel 3 polymerisiert. Die Polymerisation wird in Gegenwart von $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/mol $\text{Sn}(\text{oct})_2$ als Initiator und 0,01 Masse-% 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (UKANOL DOP) durchgeführt. Die Aufarbeitung der Polymerproben erfolgt durch Umfällen aus Dimethylformamid / Methanol. Nach einer Polymerisationszeit von 20 min wird ein Poly-D,L-lactid mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n = 98.000$ g/mol bei einer Polydispersität von $M_w / M_n = 2,0$ erhalten.

Beispiel 6

3600 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid (50 mol) werden in einem Horizontalkneter mit Austragschnecke unter Inertgas aufgeschmolzen. Zur Verfolgung des Polymerisationsverlaufs ist der Kneter mit einer Drehmomentmessung ausgerüstet. Der durchmischten Monomerschmelze werden bei Erreichen der Solltemperatur von 195 °C der Initiator $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/mol in Form einer 0,1 %igen Lösung in Toluol) und nach weiteren 7,5 min 0,36 g des Schmelzestabilisators 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (UKANOL DOP) zugesetzt. Die Schmelze wird im geschlossenen System bei 195 °C in dem Kneter 25 min intensiv durchmischt. Nach beendeter Polymerisation wird die Polymerschmelze über die Schnecke ausgetragen, auf einem Transportband durch Anblasen mit Kaltluft abgekühlt und mittels eines Stranggranulators granuliert. Das Polymergranulat wird mit Methanol extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Aufarbeitung der Proben werden 3350 g Poly-L-lactid mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n = 85.000$ g/mol, einem Schmelzpunkt von 174 °C und einem optischen Drehwert von $[\alpha]^{20} = -156,2^\circ$ erhalten.

Beispiel 7

1000 g durch Destillation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid werden mit 0,15 g $\text{Sn}(\text{oct})_2$ vorgemischt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft einem Zweischneckenextruder (Typ Leistritz Micro 18) mit hohem Anteil an Knetelementen bei den variabel zusammensetzbaren Schnecken zugeführt (Transportelemente/Knetelemente = 4/1; L/D = 35; 7 Heizzonen). Der Schmelzestabilisator 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (UKANOL DOP) wird vor der Austragzone des Extruders kontinuierlich der Polymerschmelze

zugeführt. Bei einem über den Extruder eingestellten Temperaturprofil, beginnend mit 100°C am Extrudereinzug, 190°C in den mittleren Zonen und 180°C am Ausgang, und einer Drehzahl von 100 min^{-1} beträgt die mittlere Verweilzeit der polymerisierenden Lactidschmelze im Extruder ca. 10 min. Die Polymerschmelze wird auf einem
5 Transportband durch Anblasen mit Kaltluft abgekühlt und mittels eines Stranggranulators granuliert. Das Polymergranulat wird mit Methanol extrahiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Das auf kontinuierliche Weise durch reaktive Extrusion erhaltene Poly-L-lactid weist eine mittlere Molmasse von $M_n = 93.000 \text{ g/mol}$ auf. Die Ausbeute beträgt 96,5 %.

Beispiel 8

Analog Beispiel 3 werden 72 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid (0,5 mol) in einem zylindrischen Glasreaktor mit
15 Schneckenrührer unter Inertgas aufgeschmolzen. Der gerührten Monomerschmelze werden bei Erreichen der Solltemperatur von 200°C 0,08 g (10^{-4} mol/mol) eines Reaktionsproduktes aus Dibutyl-zinnoxid (0,1 mol), Titan-tetrabutylat (0,2 mol) und n-Butanol (0,2 mol) sowie 0,0216 g ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$) 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid zugesetzt. Nach 20 min wird die Polymerisation durch
20 Abkühlen abgebrochen und das Polymermaterial durch Extraktion mit Methanol zur Monomerentfernung und Vakuumtrocknung nachbehandelt. Es werden 65 g Poly-L-lactid mit einer mittleren Molmasse von $M_n = 95.000 \text{ g/mol}$ erhalten.

Beispiel 9

Analog Beispiel 8 werden 72 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid (0,5 mol) polymerisiert und aufgearbeitet. Die Stabilisierung der Schmelze erfolgt jedoch mit 0,0332 g ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/mol}$) 2-Methyl-2-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid)-bernsteinsäure. Es werden 68 g Poly-L-lactid mit
30 einer mittleren Molmasse von $M_n = 89.000 \text{ g/mol}$ erhalten.

Beispiel 10

2700 g durch Umkristallisation gereinigtes und sorgfältig getrocknetes L,L-Dilactid
35 werden gemeinsam mit 1425 g Caprolacton (Gesamtmenge: 50 mol) in einem Horizontalknetzer mit Austragschnecke unter Inertgas aufgeschmolzen. Der durchmischten Monomerschmelze werden bei Erreichen der Solltemperatur von 175 °C 1,515 g ($7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mol}$) $\text{Sn}(\text{oct})_2$ in Form einer 0,1 %igen Lösung in Toluol und nach

weiteren 5 min 0,4125 g 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
zugesetzt. Die Schmelze wird im geschlossenen System bei 175 °C in dem Knetter 45
min intensiv durchmischt. Das Poly(L-lactid(75)-co-caprolacton(25)) wird durch
Umfällen aus Dimethylformamid/ Wasser entmonomerisiert. Nach Trocknung bei 80 °C
im Vakuum werden 3700 g Copolymeres mit einer mittleren Molmasse von 112.000
g/mol erhalten.

Beispiel 11

Entsprechend Beispiel 3-9 hergestelltes, schmelzestabilisiertes Polylactid wird
erschöpfend mit Methanol extrahiert und nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz
(Restfeuchte < 0,02 %) in einer Spritzgießmaschine (Typ ARBURG Allrounder 270 M)
zu Prüfstäben (Schulterstab, Isostab) verarbeitet. Von den Prüfstäben wird
gravimetrisch durch Extraktion mit Methanol das rückgebildete Monomere bestimmt
(Tabelle 3).

Tabelle 3 Extraktgehalt von schmelzestabilisierten Poly-L-lactiden vor und
nach der Spitzgussverformung

Verformung	Extrakt [%]
Vor	0,22
Nach	0,24

* * *

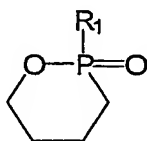
Ansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen eines Homo- oder Copolyesters, der aus mindestens einem entsprechenden cyclischen Monomeren erhältlich ist, wobei die Polymerisation der Ausgangsverbindung(en) in Gegenwart eines Initiators, ausgewählt unter zinnorganischen Verbindungen sowie Zinncarboxylaten und Zinnalkoxiden der Oxidationsstufen II oder IV, die ggf. weiterhin Hydroxygruppen enthalten können, und ggf. in Anwesenheit von organolöslichen Metallverbindungen der IV. Nebengruppe, insbesondere von Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen, erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Mischung spätestens zu dem Zeitpunkt, an dem der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht ist, eine Phosphinsäure und/oder ein Phosphinderivat der Formel (I)

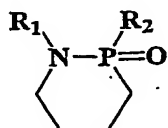
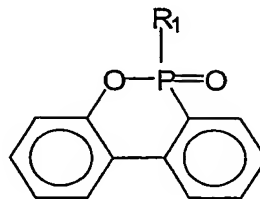


zugemischt wird, worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl sind und $X -OR_3$ oder $-NR_1R_2$ bedeutet, wobei R_3 gleich Wasserstoff, Alkyl, Aryl, M^I oder $\frac{1}{2} M^{II}$ mit M^I gleich Alkalimetallion und M^{II} gleich Erdalkalimetallion ist und die Reste R_1 und R_2 die zuvor angegebene Bedeutung haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_1 und R_2 der Formel I zusammen mit dem Phosphor und ggf. mit dem Stickstoff- oder dem Sauerstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, und insbesondere Formel I die folgende Bedeutung hat:



R_1 : H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl



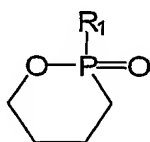
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Initiator zu der Phosphinsäure und/oder dem Phosphinderivat der Formel (I) 1:1, bis 10:1, vorzugsweise etwa 2:1 beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinsäure und/oder das Phosphinderivat der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkyl-, Dialkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Alkylarylphosphinsäuren.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Arylphosphinsäureester 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid eingesetzt wird, oder dass als Alkylarylphosphinsäureester 2-Methyl-2-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid)-bernsteinsäure eingesetzt wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsverbindung(en) ausgewählt ist/sind unter cyclischen Estern, insbesondere unter ϵ -Caprolacton, 1,3-Dioxan-2-on (Trimethylencarbonat) und 1,4-Dioxan-2-on (Glykolester der Essigsäure), und zyklischen Diestern, insbesondere 1,4-Dioxan-2,5-dion (Diglykolid) und L,L-, D,L- oder meso-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (Dilactide), und Mischungen hiervon.
- 20 7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit der Formel (I) erst dann zugesetzt wird, wenn die Polymerisationsreaktion im wesentlichen abgeschlossen ist.
- 25 8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit der Formel (I) als reine Substanz, in Lösung oder in Form eines Masterbatches zugesetzt wird.
- 30 9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, das ein kontinuierliches Verfahren ist, welches in einem Extruder abläuft, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung mit der Formel (I) dem Extruder kurz vor der Austragszone zugeführt wird.
- 35 10. Verfahren zum Stabilisieren der Schmelze eines Homo- oder Copolyesters, der aus mindestens einem entsprechenden cyclischen Monomeren erhältlich ist, wobei die Polymerisation der Ausgangsverbindung(en) in Gegenwart eines Initiators, ausgewählt unter zinnorganischen Verbindungen sowie Zinncarboxylaten und Zinnalkoxiden der Oxidationsstufen II oder IV, die ggf.

weiterhin Hydroxygruppen enthalten können, ggf. in Anwesenheit von organolöslichen Metallverbindungen der IV. Nebengruppe, insbesondere von Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen, erfolgte, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmelze eine Phosphinsäure und/oder ein Phosphinderivat der Formel (I)

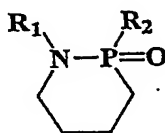
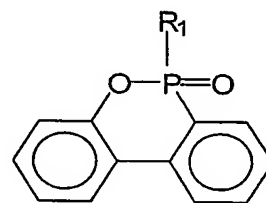


worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Heteroaryl sind und X $-OR_3$ oder $-NR_1R_2$ bedeutet, wobei R_3 gleich Wasserstoff, Alkyl, Aryl, M^I oder $\frac{1}{2}M^{II}$ mit M^I gleich Alkalimetallion und M^{II} gleich Erdalkalimetallion ist und die Reste R_1 und R_2 die zuvor angegebene Bedeutung haben.

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_1 und R_2 der Formel I zusammen mit dem Phosphor und ggf. mit dem Stickstoff- oder dem Sauerstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, und insbesondere Formel I die folgende Bedeutung hat:



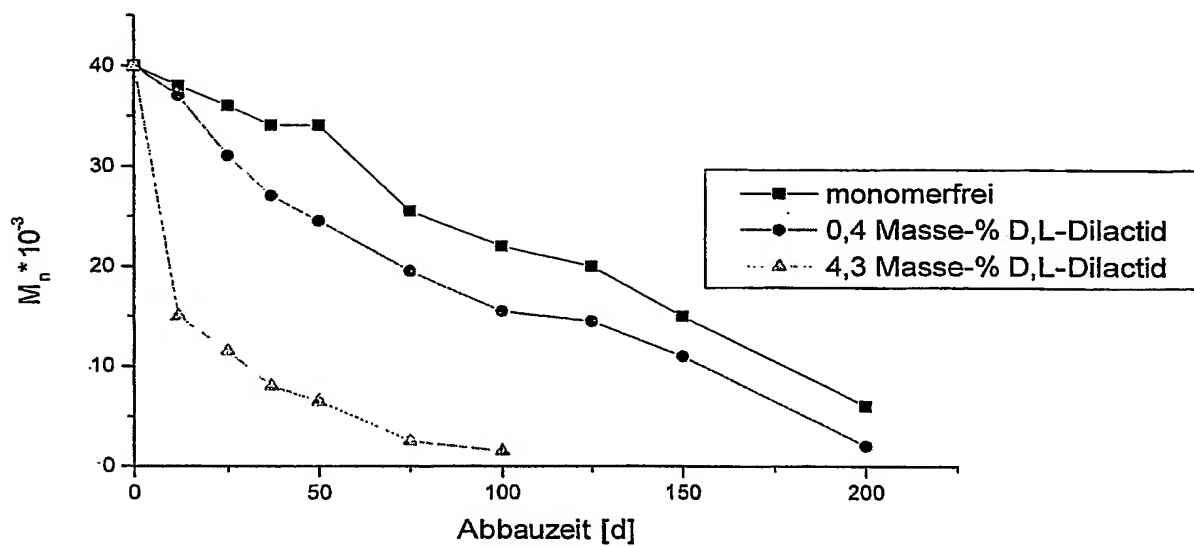
R_1 : H, Alkyl, Aryl, Heteroaryl



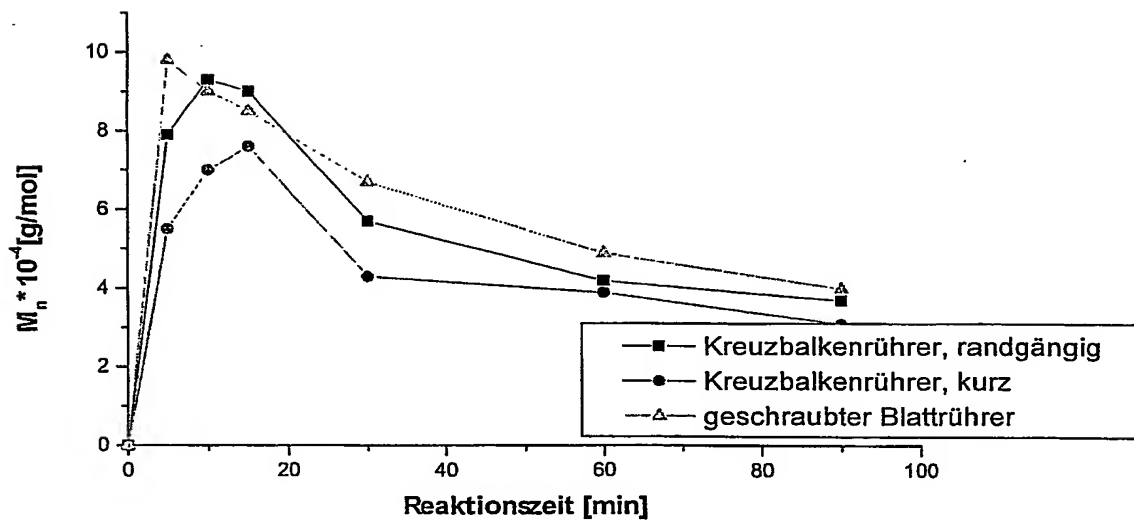
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Initiator zu der Phosphinsäure und/oder dem Phosphinderivat der Formel (I) 1:1, bis 10:1, vorzugsweise etwa 2:1 beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinsäure und/oder das Phosphinderivat der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkyl-, Dialkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Alkylarylphosphinsäuren.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Arylphosphinsäureester 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid eingesetzt wird, oder dass als Alkylarylphosphinsäureester 2-Methyl-2-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid)-bernsteinsäure eingesetzt wird.
- 5 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsverbindung(en) ausgewählt ist/sind unter den cyclischen Estern Estern ϵ -Caprolacton, 1,3- Dioxan-2-on (Trimethylencarbonat) und 1,4-Dioxan-2-on (Glykolester der Essigsäure) oder den zyklischen Diestern 1,4-Dioxan-2,5-dion (Diglykolid) und L,L-, D,L- oder meso-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (Dilactide),
10 sowie Mischungen davon.

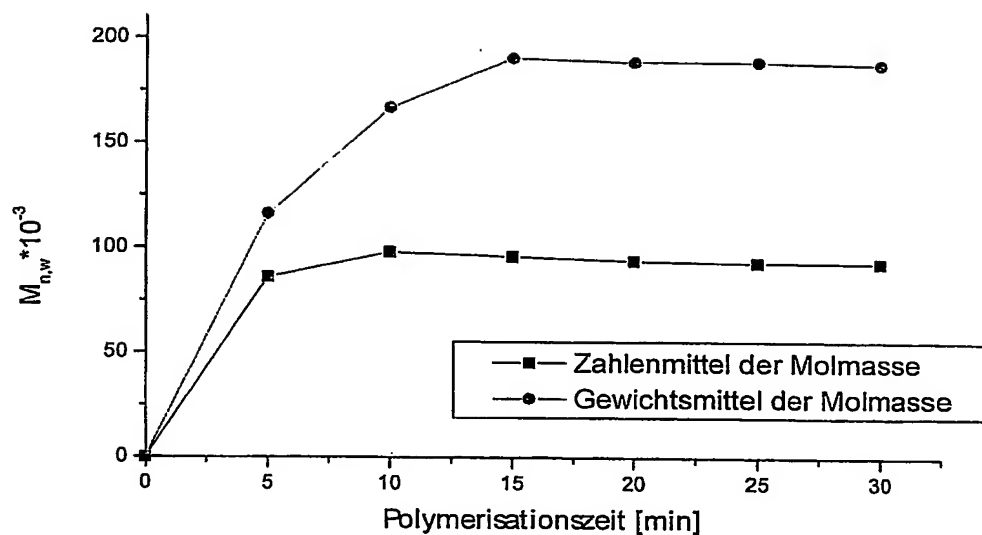
* * *



FIGUR 1

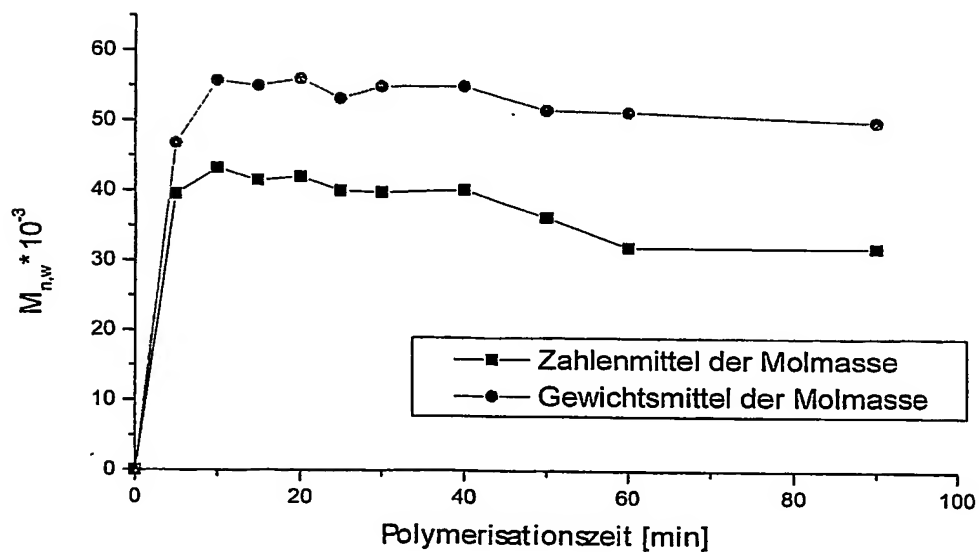


FIGUR 2



FIGUR 3

5



FIGUR 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/L 03/01241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/82 C08K5/5313

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 770 682 A (YAMAGUCHI HIDESHI ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) claims 1-3,6,7,18 ---	1,3,6,7, 9,10,12, 15
A	EP 1 090 922 A (TOYO BOSEKI) 11 April 2001 (2001-04-11) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

20/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/DE 03/01241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5770682	A	23-06-1998	JP	2862071	B2	24-02-1999
			JP	9031171	A	04-02-1997
			JP	9151242	A	10-06-1997
			JP	9151243	A	10-06-1997
			JP	9151244	A	10-06-1997
			DE	19630121	A1	30-01-1997
EP 1090922	A	11-04-2001	JP	2001172291	A	26-06-2001
			JP	2001172290	A	26-06-2001
			JP	3285091	B2	27-05-2002
			JP	2001172377	A	26-06-2001
			CN	1291621	A	18-04-2001
			EP	1090922	A2	11-04-2001
			US	6245880	B1	12-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati s Aktenzeichen

PCT/LL J3/01241

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/82 C08K5/5313

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 770 682 A (YAMAGUCHI HIDESHI ET AL) 23. Juni 1998 (1998-06-23) Ansprüche 1-3,6,7,18 ----	1,3,6,7, 9,10,12, 15
A	EP 1 090 922 A (TOYO BOSEKI) 11. April 2001 (2001-04-11) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

13. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, zur selben Patentfamilie gehören

Internatli

Aktenzeichen

PCT/JP J3/01241

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5770682	A	23-06-1998	JP 2862071 B2 24-02-1999
			JP 9031171 A 04-02-1997
			JP 9151242 A 10-06-1997
			JP 9151243 A 10-06-1997
			JP 9151244 A 10-06-1997
			DE 19630121 A1 30-01-1997
EP 1090922	A	11-04-2001	JP 2001172291 A 26-06-2001
			JP 2001172290 A 26-06-2001
			JP 3285091 B2 27-05-2002
			JP 2001172377 A 26-06-2001
			CN 1291621 A 18-04-2001
			EP 1090922 A2 11-04-2001
			US 6245880 B1 12-06-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.